

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-087417

(43)Date of publication of application : 31.03.1997

(51)Int.Cl.

C08K 3/04
B32B 5/02
B32B 7/02
B32B 27/34
B32B 27/42
C08K 7/02
C08L 61/06
C08L 77/00
C08L101/00
H05K 9/00

(21)Application number : 07-244886

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 22.09.1995

(72)Inventor : HIRANO YASUO
HASHIMOTO KOICHI
KIKUCHI NAOKI
SHINO IKOU
TANAKA KEIKO

(54) ELECTROCONDUCTIVE THIN RESIN MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject molding excellent in electroconductivity and rigidity required as a casing material, comprising a matrix resin consisting essentially of a thermoplastic resin and electroconductive fibers of specific length existing in a specific state.

SOLUTION: A matrix resin consisting essentially of a thermoplastic resin and an electroconductive composite material prepared by combining (A) electroconductive fibers (preferably carbon fibers having 5-15 μ m diameter) with (B) carbon black are molded in ≤ 2 mm thickness. When the whole resin components are removed from a molding by a method in which a test piece (5cm \times 5cm) is retained at 40°C for 40 minutes in an atmosphere of a mixed gas of air and nitrogen in the volume ratio of 1:1, heated at 5°C/minute heating rate to 450°C and kept at 450°C for 20 minutes, the average length of the fibers A remaining after the removal is ≥ 0.5 mm and the fibers A are three- dimensionally superimposed. The electroconductive composite material comprises preferably 10-40wt.% of the fibers A and 1-20% of the carbon black B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87417

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/04	K A B		C 0 8 K 3/04	K A B
B 3 2 B 5/02			B 3 2 B 5/02	B
7/02	1 0 4		7/02	1 0 4
27/34			27/34	
27/42	1 0 1		27/42	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平7-244886	(71) 出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号
(22) 出願日	平成7年(1995)9月22日	(72) 発明者	平野 康雄 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(72) 発明者	橋本 孝一 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(72) 発明者	菊池 直樹 兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 植木 久一 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性薄肉樹脂成形品

(57) 【要約】

【課題】 2mm以下の薄肉成形品であっても、優れた導電性を示し、かつケーシング材として必要な剛性を示す導電性薄肉成形品を提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂を主体とするマトリックス樹脂に導電性繊維およびカーボンブラックが複合された導電性複合材料からなる厚さ2mm以下の薄肉の樹脂成形品であって、該成形品から樹脂分を除去した後に残存する導電性繊維の平均長さが0.5mm以上であり、かつ該導電性繊維が三次元的に重なり合っている導電性薄肉樹脂成形品である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂を主体とするマトリックス樹脂に導電性繊維およびカーボンブラックが複合された導電性複合材料からなる厚さ2mm以下の薄肉の樹脂成形品であって、該成形品から下記方法で樹脂分を除去した後に残存する導電性繊維の平均長さが0.5mm以上であり、かつ該導電性繊維が三次元的に重なり合っていることを特徴とする導電性薄肉樹脂成形品。

・樹脂分除去方法：空気と窒素を1対1（体積比）混合雰囲気下で、試験片（5cm×5cm）を40℃で40分保持した後、昇温速度5℃/分で450℃まで加熱し、450℃で20分保持することによって、試験片から全ての樹脂分を除去する。

【請求項2】 導電性複合材料が、10～40重量%の導電性繊維と、1～20重量%のカーボンブラックを含むものである請求項1に記載の導電性薄肉樹脂成形品。

【請求項3】 導電性繊維が炭素繊維である請求項1または2に記載の導電性薄肉樹脂成形品。

【請求項4】 熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂である請求項1～3のいずれかに記載の導電性薄肉樹脂成形品。

【請求項5】 導電性複合材料が、20重量%以下の熱硬化性樹脂を含有するものである請求項1～4のいずれかに記載の導電性薄肉樹脂成形品。

【請求項6】 熱硬化性樹脂がフェノール樹脂である請求項5に記載の導電性薄肉樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気絶縁性のマトリックス樹脂に、導電性繊維およびカーボンブラックを複合した導電性複合材料を用いて成形される薄肉樹脂成形品に関し、詳細には電子機器用のハウジング・ケーシング等に有用な導電性と曲げ剛性等の力学的特性を兼ね備えた薄肉の樹脂成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電磁波シールド材は、例えば電子機器、電子装置等を内蔵する電子部品において、その部品のハウジング・ケーシングに利用され、電子部品中の高周波回路から発生する電磁波が部品外に漏れて他の電子部品に悪影響を及ぼすことを防止する働きと、他の部品から発生した電磁波が電子部品内に侵入して誤動作を引き起こすことを防止する働きを有する。

【0003】プラスチック成形品に単に導電性塗料あるいは金属メッキを施して電磁波シールド材を製造すると、外力を受けたときの衝撃で、塗膜やメッキ膜の部分的剥離が起き、内部回路が短絡してしまうという問題や、塗装工程やメッキ工程が必要なため製造コストが上がるという問題があった。これは、帯電防止性能を付与するための静電塗料にも言えることでもある。

【0004】このような観点から、電磁波シールド材に

は、主に導電性プラスチック材料が利用されている。導電性プラスチック材料とは、高分子マトリックス中に、カーボン系、金属系、金属メッキ無機材料系等の導電性フィラーが配合されたものである。高分子マトリックスとしては、ポリアミド、変性ポリフェニレンエーテル（PPS）、ポリカーボネート、ポリエステル等熱可塑性のエンジニアプラスチック材料や、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ABS樹脂、スチレン系ブロックコポリマー等汎用の熱可塑性樹脂等、あるいはエポキシ樹脂、ポリウレタン、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂等、用途に応じて種々の樹脂が適用されている。

【0005】最近になって、ノート型パソコン、電子手帳、携帯電話等、携帯用電子機器の目覚ましい普及に伴い、電磁波シールド材の軽量化、薄肉化が特に要求される様になっている。しかし一方で、これらの電子機器のケーシング材として、簡単に破壊しない程度の剛性、衝撃性も必要であり、また薄肉化によって、より高いレベルの電磁波シールド性が要求されるため、ケーシング材の開発が盛んに行われている。

【0006】その中で、炭素繊維で強化した熱可塑性樹脂系導電性複合材料は、炭素繊維が軽量で、かつ導電性を有していることから、ケーシング材を製造する上で好ましい材料である。一般的に、炭素繊維強化型熱可塑性樹脂（CFRP）系導電性材料はペレット状で供給され、射出成形でケーシング成形が行われている。しかし、ここで以下のような問題が起こっている。すなわち、CFRP系導電性材料をペレット状にする工程や、またその後の射出成形工程において、炭素繊維の切断が頻発するということである。実際、ケーシング材の中では繊維長が0.1mm以下になっていることがある。高い電磁波シールド性を発現させるためには、ケーシング中で、炭素繊維が不連続であってはならない（常に、隣接する炭素繊維と接触している必要がある）のに、炭素繊維の長さが確保できないので、どうしても炭素繊維含量を多くせざるを得ない。しかし、炭素繊維は高価な材料であるため製品コストに直接響くこと、また炭素繊維を多くすることによって成形材料の流動性が極めて悪くなって成形加工が難しくなる、という問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明では、2mm以下の薄肉成形品であっても、優れた導電性を示し、かつケーシング材として必要な剛性を示す導電性薄肉成形品を提供することを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の導電性薄肉樹脂成形品は、熱可塑性樹脂を主体とするマトリックス樹脂に導電性繊維およびカーボンブラックが複合された導電性複合材料からなる厚さ2mm以下の薄肉の樹脂成形品であって、該成形品から下記方法で樹脂分を除去した後

に残存する導電性繊維の平均長さが0.5mm以上であり、かつ該導電性繊維が三次元的に重なり合っているところに要旨を有する。

【0009】樹脂分除去方法：空気と窒素の1対1（体積比）混合雰囲気下で、5cm×5cm（厚みは2mm以下）の試験片を40℃で40分保持した後、昇温速度5℃/分で450℃まで加熱し、450℃で20分保持することによって、試験片から全ての樹脂分を除去する。

【0010】導電性複合材料が、10～40重量%の導電性繊維と、1～20重量%のカーボンブラックを含むこと、導電性繊維が炭素繊維であること、熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂であることは本発明の好ましい実施態様である。また、導電性複合材料が、20重量%以下の熱硬化性樹脂、特にフェノール樹脂を含有すると、薄肉の成形品であっても反りのほとんどない成形品を製造することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明者らは、高い電磁波シールド性と剛性を兼ね備えた薄肉の樹脂成形品を製造するため、導電性繊維の長さとその存在状態に着目した。そして、成形工程等の間に導電性繊維が切断したとしても、成形後の製品において、導電性繊維の長さが平均0.5mm以上あり、かつ繊維が三次元的に重なり合った状態（連続した状態）であれば、電磁波シールド性と剛性に優れた薄肉の成形品が得られることを見出し、本発明に到達したものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明の導電性薄肉樹脂成形品は、熱可塑性樹脂を主体とするマトリックス樹脂に導電性繊維およびカーボンブラックが複合された導電性複合材料からなるものである。なお本発明では、厚さ2mm以下の成形品を「薄肉」成形品と定義する。

【0013】マトリックス樹脂の主体となる熱可塑性樹脂としては、電子機器用のケーシングに用いられている公知の熱可塑性樹脂が好ましく利用できる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系、ポリスチレン系、ポリアミド系、変性ポリフェニレンオキサイド系、変性ポリフェニレンエーテル（PPS）系、ポリフェニレンサルファイド系、ポリカーボネート系、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系、ポリカーボネート系、ABS、AS、AES等の樹脂が挙げられ、これらのうちの1種を、または2種以上のポリマーをアロイ化して用いることができる。

【0014】本発明の成形品は一般的に射出成形で製造されるので、使用する熱可塑性樹脂は、各樹脂の加工に適した温度においてその熔融粘度が3000ポイズ以下であるものを選択することが推奨される。成形圧が低くても流動性が確保でき、炭素繊維に対する含浸性に優れるという利点も享受できるためである。これらの観点か

ら、結晶性の高い樹脂の方が熔融粘度が低いいため、本発明の実施に好適である。なかでも、ポリアミド樹脂は、成形性（流動性）や成形品の力学的特性等に優れており、炭素繊維やカーボンブラックとのなじみが良いので、好ましく用いることができる。ポリアミド樹脂は、脂肪族、半芳香族に限定されないが、芳香族系で結晶性が高いものの方が、強度や耐熱性、耐湿性等の点で好ましい。

【0015】本発明における導電性複合材料のマトリックス樹脂は、上記熱可塑性樹脂が主体であるが、複合材料中20重量%以下の範囲であれば熱硬化性樹脂を含有したポリマーアロイであっても良い。熱硬化性樹脂が少量共存することによって、成形時の流動性を損なうことなく成形品の強度を向上させることができる。また熱硬化性樹脂とのアロイ化によって、理由は明確ではないが薄肉成形品の反りが改善されることも見出された。熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア・メラミン樹脂等が利用できる。特に、熱可塑性樹脂としてポリアミドを用い、レゾール型フェノール樹脂粉末を添加して用いると、反りが全くなり、かつ優れた剛性を示す。

【0016】本発明の導電性複合材料には、導電性繊維繊維とカーボンブラックが含まれる。導電性繊維は10～40重量%、カーボンブラックは1～20重量%の範囲で使用する事が好ましい。これらの範囲より少ないと充分な導電性が得られず、電磁波シールド材として不適であり、多過ぎると成形が困難になる。

【0017】導電性繊維としては、炭素繊維、ステンレス、アルミニウム、銅や他の合金系等の金属繊維、金属コート炭素繊維、金属コートガラス繊維等が挙げられる。特に本発明では、強度に優れ、かつ安価な炭素繊維の使用が好ましい。繊維の直径は特に限定されないが、5～20μm程度が一般的であり、より好ましくは5～15μmである。これらの導電性繊維は、公知のシランカップリング剤等の表面処理材で樹脂との親和性を高めたものであってもよい。

【0018】本発明の導電性薄肉樹脂成形品は、成形品からマトリックス樹脂分を除去した後に残存する導電性繊維の平均長さが0.5mm以上であり、かつ該導電性繊維が実質的に、三次元的に重なり合っていないからならない。

【0019】マトリックス樹脂の除去方法は、空気と窒素の体積比1対1で混合された雰囲気下で、成形後の試験片（5cm×5cm、厚みは2mm以下）を40℃で40分保持した後、昇温速度5℃/分で450℃まで加熱し、450℃で20分保持する方法を採用する。この方法によれば、成形品中での導電性繊維の存在状態を変化させることなく樹脂分のみを除去することができる。樹脂分を除去した後の導電性繊維の平均長さが0.5mm

mより短いと、良好な導電性と、成形品の剛性が発現しないため、このような成形品は本発明の範囲外となる。より好ましい導電性繊維の平均長さは0.8mm以上である。

【0020】また導電性繊維が実質的に、三次元的に重なり合っていることも導電性発現のための不可欠な条件である。これは、高い電磁波シールド性を得るには、成形品中で、導電性繊維が不連続な部分があつてはならず、隣接する導電性繊維が接触している必要があるためである。

【0021】上記要件を満足する導電性薄肉樹脂成形品を得るためには、導電性複合材料として、長繊維ペレットを用いることが推奨される。長繊維ペレットは、溶融させたカーボンブラックを含有する熱可塑性樹脂浴中に連続繊維を通過させ、繊維に樹脂を充分含浸させた後、冷却して所定の長さに切断することによって得られるものである。繊維の長さはペレットの長さと同程度であり適宜選択できるが、通常10mm前後である。この長繊維ペレットを使用すれば、複合材料をスクリー式混練機等で攪拌しながら調製するといった従来方法に比べて、成形前の繊維の長さをかなり長くすることができるため、射出成形時に繊維の破断が起こったとしても、成形後の導電性繊維の平均長さを0.5mm以上にすることができる。そして、繊維長を長く保持することが可能になったため、導電性繊維を多量に配合しなくても、これらの繊維が成形品中において三次元的に重なり合った状態で存在するので、良好な電磁波シールド性を呈する。

【0022】本発明の導電性薄肉樹脂成形品は、公知の射出成形法やその他の成形方法で製造することができ、特に成形条件は限定されず、選択したマトリックス樹脂、あるいは用途、成形品の大きさ等に応じて適宜設定すれば良い。また成形材料中には必要に応じて公知の添加剤や充填材を加えても良く、このような添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、着色剤、可塑剤、流動性調整剤等が挙げられ、充填材としては、ガラス繊維や有機繊維等の非導電性強化繊維や、無機あるいは有機系フィラーが挙げられる。

【0023】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0024】実施例1

ポリカーボネート70重量%とポリエチレンテレフタレート30重量%がアロイ化されたアロイポリマー(290℃での熔融粘度:1500ポイズ)に、カーボンブラックを6重量%添加して、連続炭素繊維束に溶融含浸させ、直径4.2mmの炭素繊維強化樹脂ストランドを製造し、これを長さ10mmに切断してペレットを得た。

得られたペレットの炭素繊維含有率は、15重量%であった。

【0025】このペレットをシリンダー温度290℃の射出成形機に入れて、金型温度120℃、980kgf/cm²の射出圧力で成形を行い、肉厚1.5mm、150mm×150mmの平板状成形品を得た。この成形品から試験片を切出し、曲げ試験による曲げ強度、曲げ弾性率と体積固有抵抗を測定した。

・曲げ試験: JIS K7203に準じて測定した。

10 ・体積固有抵抗: SRIS2301の電圧・電流法に準じて測定した。

【0026】その結果、得られた成形品の曲げ強度は18kgf/mm²、曲げ弾性率は1050kgf/mm²、体積固有抵抗は30Ω・cmであり、剛性および導電性の両方に優れた成形品が得られた。また、試験片の樹脂分を除去し、炭素繊維の重なり具合を見たところ、三次元的に重なり合っており、不連続の部分は認められず、炭素繊維の平均長は0.8mmであった。

20 【0027】・樹脂分除去方法: 空気と窒素の1対1(体積比)混合雰囲気下で、5cm×5cmの試験片を40℃で40分保持した後、昇温速度5℃/分で450℃まで加熱し、20分そのまま保持することによって、試験片から全ての樹脂分をきれいに除去した。

【0028】実施例2

熱可塑性樹脂として、メタキシリレンジアミンとアジピン酸から構成された半芳香族ナイロン「レニー」(三菱エンジニアリングプラスチックス社製、280℃での熔融粘度1300ポイズ)を用いた以外は、ほぼ実施例1と同様にして、直径3.6mm、長さ10mm、炭素繊維含量30重量%のペレットを製造した。このペレットを用いて、実施例1と同様にして、肉厚1.5mm、150mm×150mmの平板状成形品を得た。実施例1と同様にして曲げ試験を行ったところ、この成形品の曲げ強度は、46kgf/mm²、曲げ弾性率は4070kgf/mm²であった。

【0029】また、電波シールド性は50dB(300MHz)と良好であった。なお、電波シールド性は、KEC法(財団法人 関西電子工業振興センター法)に準じて行い、隔絶されたボックスを平板状成形品で2つに仕切り、片方に発振子を、もう一方に受信子を入れ、発振子から電磁波を発生させたときの減衰量である。さらに、樹脂除去後の繊維を観察したところ、平均長さ1.5mmの炭素繊維が三次元的に絡み合っていることが確認された。

【0030】実施例3

実施例2で用いた半芳香族ナイロン「レニー」に、カーボンブラック6重量%およびフェノール樹脂を12重量%添加して、実施例1と同様にして、直径3.6mm、長さ10mm、炭素繊維含量30重量%、カーボンブラック含量5重量%のペレットを製造した。このペレット

を用いて、実施例1と同様にして、肉厚1.5mm、150mm×150mmの平板状成形品を得た。実施例1と同様にして曲げ試験および電波シールド試験を行ったところ、この成形品の曲げ強度は、44kgf/mm²、曲げ弾性率は4150kgf/mm²、電波シールド性は48dBであった。さらに樹脂除去後の繊維を観察したところ、平均長さ1.7mmの炭素繊維が三次元的に絡み合っていることが確認された。

【0031】実施例4

実施例2および3で製造したペレットを用いて、肉厚を1.0mmに薄くした平板状成形品を作製した。反りの状態を目視で観察したところ、フェノール樹脂が配合された実施例3のペレットで作製した成形品は全く反りが認められなかったが、実施例2のペレットで作製した成形品には若干の反りが生じていた。

【0032】比較例1

実施例2と同じポリアミド樹脂とカーボンブラックを同量と、長さ10mmの炭素繊維を30重量%になる様にスクリー式押出機に入れて、樹脂を加熱溶融させながら、混練した。その後は、実施例2と同様にして、同大

は、曲げ強度、44.2kgf/mm²、曲げ弾性率3960kgf/mm²、電波シールド性は35dBであり、いずれも実施例2に比べて劣っていた。また樹脂分を除去し、炭素繊維の状態をみたところ、炭素繊維の平均長さは、0.1mmであり、炭素繊維が不連続な部分がところどころ存在していた。

【0033】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、熱可塑性樹脂を主体とするマトリックス樹脂からなる導電性薄肉樹脂成形品において、成形品中の導電性繊維を平均長さ0.5mm以上で、かつ該繊維を三次元的に重なり合った状態（連続した状態）で存在させているので、電磁波シールド性および剛性に優れた薄肉の成形品を提供することができた。また特に、熱硬化性樹脂の共存によって、成形性を悪化させることなく剛性を向上させることができ、しかも反りが全く見られない超薄肉の成形品を提供することができた。従って、本発明の導電性薄肉樹脂成形品は、ノート型パソコン、電子手帳、携帯電話等の携帯用電子機器のハウジング・ケーシング材や、他の導電性を必要とする薄肉成形品として、非常に有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C08K 7/02
C08L 61/06
77/00
101/00
H05K 9/00

識別記号

庁内整理番号

K C J
L M S
K L C

F I

C08K 7/02
C08L 61/06
77/00
101/00
H05K 9/00

技術表示箇所

K C J
L M S
K L C

X

(72)発明者 示野 医晃

兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 田中 桂子

神戸市中央区御幸通6丁目1-12 株式会社神戸製鋼所内